Zur
Kenntnis der Perchlorate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 11. Juli 1910

von

Rudolf Roth
aus Erfurt.

München 1910.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Zur
Kenntnis der Perchlorate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD. LITTERAT. MUNCH.

eingereicht am 11. Juli 1910

von

Rudolf Roth
aus Erfurt.

München 1910.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit entstand im chemischen Laboratorium des Staates zu München auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. K. A. Hofmann.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 9
B. Ergebnisse der Arbeit 14
I. Zur Kenntnis der Perchlorate und Fluorosilikate . . . 14
II. Diazotierung von Amidoguanidin 16
C. Experimentelles.
I. Darstellung der Perchlorate und Fluorosilikate.
1. Verbindungen der Überchlorsäure mit Metallen . . . 22
2. Perchlorate und Fluorsilikate organischer Basen . . . 28
a) Aliphatische Amine 30
b) Alkaloide 33
II. Diazotierung von Amidoguanidin.
1. Darstellung und Eigenschaften des Guanyldiazoguanyltetrazens 37
2. Darstellung und Eigenschaften der Salze des Guanyldiazoguanyltetrazens.
a) Darstellung und spezielle Eigenschaften 41
b) Allgemeiner Charakter 45
3. Spaltung des Guanyldiazoguanyltetrazens durch Alkali . . 48
a) Quantitative Spaltungsversuche 49
b) Tetrazylazoimidsilber 49
c) Aziddiazoguanylkupfer 51
4. Reduktion des Guanyldiazoguanyltetrazens 53
5. Einwirkung von Diazotetrazol auf Amidoguanidin . . . 53
6. Einwirkung von Äthylnitrit auf Amidoguanidin . . . 55
7. Darstellung von Carbamidimidazidperchlorat 55
Abkürzungen 57

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0020

Einleitung.

Die Überchlorsäure wurde zuerst dargestellt 1816 von Stadion, näher beschrieben von Serullas[1]), Roscoe[2]), Van Wyk[3]), D. Vorländer und R. v. Schilling[4]). Letztere stellten sowohl verschiedene Hydrate als auch die absolute Säure selbst dar. Die Explosivität der wasserfreien Säure hat dann wohl die meisten Chemiker von weiteren Arbeiten mit Überchlorsäure abgehalten. Daher finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Angaben, die sich meist auf die Darstellung einiger der einfachsten anorganischen Perchlorate beschränken. Ich lasse hier eine Übersicht der bisher beschriebenen und analysierten Salze, zugleich mit Angabe ihrer Löslichkeit, folgen.

Salz	Löslichkeit auf 100 Teile Wasser	Literatur
$LiClO_4 . 3H_2O$ bei 100° $LiClO_4 . H_2O$ bei 130° $LiClO_4$	zerfliefslich	Serullas, Ann. Chim. Phys. 46, 303 (1831) Potilitzin, J. rufs. phys. Ges. (1) 19, 339 J. B. 1887, 262
$NaClO_4 . H_2O$ bei 100° wasserfrei	zerfliefslich	Potilitzin, Serullas
$KClO_4$	1,62 : 100	Longuinine, A. 123, 123
$RbClO_4$	1,09 : 100	
$CsClO_4$	schwer löslich	Barker, Z. f. Krist. 1907, 43, 537

1) Ann. Chim Phys. 45, 270; 46, 294.
2) A. 121, 346.
3) Z. f. anorg. Chem. 12, 115.
4) A. 310, 369.

Salz	Löslichkeit auf 100 Teile Wasser	Literatur
NH_4ClO_4	20 : 100	Serullas
ArN_2ClO_4	$<0{,}2 : 100$	K. A. Hofmann u. Arnoldi, B. 39, 3146
$Cu(ClO_4)_2 . 4NH_3 . 2H_2O$	zieml. schwer lösl.	Roscoe, A. 121, 355
$Cu(ClO_4)_2 . 4CuO$		Sabatier, C. r. 125, 104
$AgClO_4$	zerfliefslich	Groth, Pogg. Ann. 133, 226
$Be(ClO_4)_2 . 4H_2O$	„	Marignac, J. B. 1855, 342
$Ba(ClO_4)_2 . 3H_2O$ (?)	„	Groth, l. c. Henry, J. Pharm. 25, 268; A. 31 C. B. 1896, I, 1112
$Ba(ClO_4)_2 . 4H_2O$	„	Marignac, Potilitzin, l. c.; J. B. 1884, 177
$Y(ClO_4)_3 . 9H_2O$	„	Cleve, Bl. [2] 43, 53
$La(ClO_4)_3 . 9H_2O$	„	Cleve, Bl. 21, 344
$Di(ClO_4)_3 . 9H_2O$	„	Cleve, Bl. 21, 156
$Tl^{I}ClO_4$	10 : 100	Roscoe, Soc. [2] 4, 504
$Tl^{III}(ClO_4)_3 . xH_2O$ (?)	zerfliefslich	Ch. N. 8, 195
$Pb(ClO_4)_2 . 2H_2O$	„	Roscoe, Marignac, l. c.
$Ce(ClO_4)_3 . xH_2O$	„	Cleve, l. c.
$HgClO_4 . 3H_2O$	„	Roscoe, l. c.
$Hg(ClO_4)_2 . 6H_2O$	„	Roscoe, l. c.
$HgO . 2Hg(ClO_4)_2 . 12H_2O$	„	Chikashigé, Trans. Chem. Soc. 87, 822 (1905)
$(BiO)ClO_4$	unlöslich	Muir, Ch. N. 33, 15; J. B. 1876, 267
$Fe(ClO_4)_2 . 6H_2O$	zerfliefslich	Roscoe, l. c.
$Ni(ClO_4)_2 . 6H_2O$	„	Groth, l. c.

Praktisch gebraucht wurde in der letzten Zeit die Überchlorsäure nur zu der landwirtschaftlich wichtigen Bestimmung des Kaliums im Boden. Erst K. A. Hofmann und Graf Zedtwitz[5])

5) B. 42, 2103.

machten wieder auf die Überchlorsäure aufmerksam und zeigten, daſs die 60—70prozentige Säure vollkommen ungefährlich ist und sich wie konzentrierte Schwefelsäure, mit der sie groſse Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften zeigt, handhaben läſst. Sie erwies sich, wie K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter Höbold, Metzler und Kirmreuther[6]) zeigten, sehr geeignet zur Isolierung und Reinigung der verschiedensten Körper in Form ihrer Salze. Wie keine andere Säure vermag die Überchlorsäure noch die geringsten Affinitätsbeträge an Haupt- und Nebenvalenzen zu verwerten und ist so ein vortreffliches Mittel für das Studium der basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs. Beispiele dazu sind die Perchlorate von Triphenylcarbinol und Dibenzalaceton, von Triphenylamin und Chinondiimid, Xanthon und Diphenylenketon. Die Salze der Überchlorsäure zeigen auffallend verschiedene Löslichkeit, auch wenn die betreffenden Basen sonst einander ähnlich sind. In der anorganischen Chemie ist ja der charakteristische Unterschied in der Löslichkeit des Natrium- und Lithinumperchlorates gegenüber den Perchloraten von Kalium, Rubidium und Caesium bekannt.

Diese auffallenden Unterschiede lieſsen das Studium der Perchlorate besonders geeignet erscheinen, um den Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit zu erforschen.

Nach den neueren Anschauungen, wie sie besonders von Harry C. Jones[7]), O. Waschburn[8]) und auch von Werner[9]) entwickelt sind, ist die Auflösung eines Körpers kein rein physikalischer Vorgang. „Dissolved substances in general combine with more or less of the water in which they are dissolved.“ Es existieren in der Lösung Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel; im Falle, wo das Lösungsmittel Wasser ist, sind dies Hydrate. Auf den Zusammenhang, in dem die Eigenschaften der Lösung mit der Existenz von Hydraten in festem Zustande steht, hat besonders Harry C. Jones hingewiesen und gezeigt, daſs, je gröſser die Zahl der Kristallwassermoleküle in festem Zustande ist, desto gröſser auch die Hydratation in Lösung ist. Die Zahl der Kristallwassermoleküle in festem Zustand ist also bis zu

---

6) B. 42, 4856; B. 43, 178, 183, 1080.

7) C. 1901, I, 2, 1300; Amer. Chem. Journ. 41, 19 (1909).

8) Z. f. Rad. u. El. 5, 493; 6, 69.

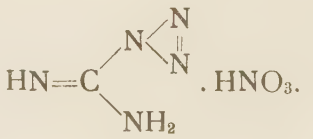
9) Z. f. anorg. Chem. 3, 294; B. 40, 4133; Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1909.

einem gewissen Grad ein Maſs für die Verwandtschaft zum Wasser und steht in deutlichem Zusammenhange mit der Löslichkeit, wie auch die obenstehende Tabelle der Perchlorate zeigt.

Auf anorganischem Gebiete läſst sich jedoch vorläufig keine Aufklärung über den Zusammenhang von Konstitution und Löslichkeit erhoffen. Wir wissen ja nicht einmal, was das eigentliche Wesen z. B. des Natrium- oder Kaliumatoms ist und worin sie sich unterscheiden. Klarere Vorstellungen besitzen wir in der organischen Chemie, und es empfahl sich also, an organischen Basen, wo man den Charakter eines Körpers durch Substitution schrittweise ändern kann, diese Frage zu verfolgen. Das Gebiet der quaternären Ammoniumsalze war hiefür besonders geeignet. Zugleich wurde die Prüfung auf eine Reihe der wichtigsten Alkaloide ausgedehnt, um zu sehen, ob ihre Konstitution im Zusammenhange mit der Schwerlöslichkeit ihrer Perchlorate steht. Hier fanden sich auch Analogien der Überchlorsäure mit der Kieselfluſssäure, die bekanntlich ähnlich abnorme Löslichkeitsverhältnisse zeigt, da ihr Barium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz schwer löslich sind, während das Natriumsalz und die übrigen anorganischen Fluorosilikate leicht löslich sind.

Wie K. A. Hofmann und Arnoldi[10]) gezeigt haben, sind die Perchlorate der Diazoniumverbindungen auffallend schwer löslich. Noch bei einer Verdünnung von 1 g o-Toluidin auf 300 g Wasser scheiden sich die Nadeln des Diazoniumperchlorates ab, wenn in Gegenwart von freier Überchlorsäure diazotiert wird.

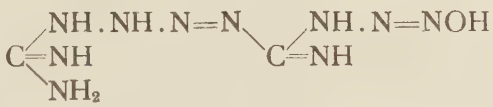
Von aliphatischen Aminen kennt man bis jetzt keine Diazosalze; denn Hantzsch[11]) hat nachgewiesen, daſs das vermeintliche Diazoguanidinnitrat von Thiele[12]) das Karbamidimidazidnitrat ist, also keine Diazogruppe, sondern den Rest der Stickstoffwasserstoffsäure enthält im Sinne der Formel:



Hantzsch sagt zum Schlusse: „Fette Diazoniumsalze existieren nicht.“

10) B. 39, 3146.
11) A. 314, 339.
12) A. 270, 46.

Die Aussichten auf Erfolg waren demnach gering, mit Hilfe der Überchlorsäure das dem Azid vielleicht vorhergehende echte Diazoguanidin als schwerlösliches Diazoniumperchlorat zu fassen; doch lieferte ein in Gegenwart von Überchlorsäure ausgeführter Diazotierungsversuch farblose Kriställchen eines sehr explosiven Körpers, der mit Wasser gekocht Stickstoff entwickelte und mit Naphthylamin in alkoholischer Lösung Rotfärbung zeigte, sich also wie ein Diazosalz verhielt. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Diazotierungsprodukt als Guanyl-diazoguanyltetrazen:



Ergebnisse der Arbeit.

I. Zur Kenntnis der Perchlorate.

Durch Abrauchen der Hydroxyde oder Karbonate mit Überchlorsäure wurden neu dargestellt Ferriperchlorat $Fe(ClO_4)_3.9H_2O$, Chromiperchlorat $Cr(ClO_4)_3.6H_2O$, Manganoperchlorat $Mn(ClO_4)_2.6H_2O$, Nickelperchlorat $Ni(ClO_4)_2 . 6H_2O$, Kobaltoperchlorat $Co(ClO_4)_2.6H_2O$, Kupriperchlorat $Cu(ClO_4)_2 . 6H_2O$ und Bleiperchlorat $Pb(ClO_4)_2 . 2H_2O$, da über dessen Kristallwasserzahl Zweifel herrschten. Durch Fällen der ammoniakalischen Lösungen mit Ammoniumperchlorat erhielt ich Hexamminonickeloperchlorat $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ und das entsprechende Kobaltosalz $(Co(NH_3)_6)(ClO_4)$. Aus Luteokobaltchloridlösung fiel durch Überchlorsäure das schwer lösliche Luteokobaltperchlorat $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ aus.

Die Analogie mit diesen Ammoniak enthaltenden Salzen zeigt, dafs man die wasserhaltigen Perchlorate des Nickels und Kobalts gemäfs der Wernerschen Theorie der Einlagerungsverbindungen als Hexaquosalze $(Ni(H_2O)_6)(ClO_4)_2$ und $(Co(H_2O)_6)(ClO_4)_2$ schreiben kann, ebenso das Kuprisalz als $(Cu(H_2O)_6)(ClO_4)_2$ analog dem von Roscoe dargestellten Tetramminbisaquosalz $(Cu(NH_3)_4(H_2O)_2)(ClO_4)_2$. Während aber die Aquosalze sämtlich zerfliefslich sind, sind die Hexamminsalze schwer löslich, und auch das Tetramminbisaquocupriperchlorat ist schwerer löslich als das Hexaquocupriperchlorat. Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniak scheint also eine grofse Löslichkeitsbeeinflussung zur Folge zu haben.

Auch in dem zerfliefslichen Chromperchlorat ist sicher sämtliches Wasser dem Metallatom koordiniert, denn das Salz ist blau-

grau wie $(Co(H_2O)_6)Cl_3$ und nicht grün wie $(Cr(H_2O)_4Cl_2)Cl \cdot 2H_2O$. Beim Erwärmen wird zwar das feste Salz wie die Lösung grün, das grüne Salz ist aber so labil, dafs es in festem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur sofort in die blaugraue Form übergeht.

Das Ferriperchlorat besitzt 9 Moleküle Kristallwasser, ebenso wie die Perchlorate der dreiwertigen Metalle Cer, Lanthan und Didym. Es ist vielleicht bei diesen eine verschiedene Bindung der Wassermoleküle anzunehmen der Art, dafs sechs mit dem Metallatom, drei mit den Überchlorsäureresten zusammenhängen, entsprechend der Formel $[Fe(H_2O)_6](ClO_4 \cdot H_2O)_3$.

Um den Zusammenhang von Konstitution und Löslichkeit zu untersuchen, wurden die Perchlorate mehrerer quaternärer Amine dargestellt. Es zeigte sich ein so bedeutender Einfluſs der Konstitution, dafs sich begreifen läfst, warum bei dem grundverschiedenen Charakter der anorganischen metallischen Basen die Löslichkeit von Element zu Element eine so sprunghafte Änderung zeigt. Eine Tabelle zeigt die bei den Aminen gefundenen Resultate:

Salz	Temperatur	Löslichkeit auf 100 Teile Wasser	Löslichkeit in Mol pro 1 l
Tetramethylammoniumperchlorat			
$(CH_3)_4NClO_4$	12°	0,341	0,0197
	19°	1,008	0,0581
	25°	1,554	0,0917
Athyltrimethylammoniumperchlorat			
$C_2H_5(CH_3)_3NClO_4$	17°	1,156	0,0618
Bromäthyltrimethylammoniumperchlorat			
$C_2H_4Br(CH_3)_3NClO_4$	17°	1,584	0,0695
Tetraäthylammoniumperchlorat			
$(C_2H_5)_4NClO_4$	17°	2,382	0,0995
Cholinperchlorat			
$C_2H_4OH(CH_3)_3NClO_4$	17°	3,646	0,182
Neurinperchlorat			
$CH_2{=}CH(CH_3)_3NClO_4$	17°	4,93	0,27
Trimethylaminperchlorat			
$(CH_3)_3HNClO_4$	17°	$>17,6$	$>1,1$
Äthylendiaminperchlorat			
$NH_2(CH_2)_2NH_2 \cdot 2ClO_4H$	17°	98,6	3,70
Trimethylendiaminperchlorat			
$NH_2(CH_2)_3NH_2 \cdot 2HClO_4$	17°	>80	>3

Der Sprung von Äthyltrimethylammonium und Bromäthyltrimethylammonium dem Cholin gegenüber zeigt sich besonders grofs.

Äthylendiamin und Trimethylendiamin lieferten nur sehr leicht lösliche Perchlorate, so dafs die Hoffnung, Basen dieser physiologisch wichtigen Gruppe als Perchlorate abzuscheiden, nicht erfüllt wurde. Doch lieferten Piperazin und Äthylendiamin ein schwer lösliches Fluorosilikat, Trimethylendiamin aber wurde durch Kieselflufssäure nicht gefällt.

Schön kristallisierte Perchlorate bekamen wir von verschiedenen Alkaloiden, so von Strychnin, Brucin und Morphin. Hier zeigte sich auch die analoge Funktion der Kieselflufssäure in der Bildung der entsprechenden schwer löslichen Fluorosilikate. Nur Perchlorate, aber keine Fluorosilikate lieferten die quaternären Ammoniumsalze und Hexamethylentetramin, Cocain und Cinchonin. Chinin und Chinidin, die Methoxylverbindungen des letzteren, lieferten merkwürdigerweise kein kristallisiertes Perchlorat.

Antipyrin bildet in wäfsriger Lösung ein schwerlösliches Hemiperchlorat $(C_{11}N_2OH_{12})_2HClO_4$, während Pyrrol und Derivate weder in wäfsriger noch ätherischer Lösung durch Überchlorsäure gefällt werden.

II. Diazotierung von Amidoguanidin.

Thiele[13]) liefs Natriumnitrit auf Amidoguanidinnitrat in saurer Lösung und in der Wärme einwirken und erhielt so das Carbamidimidazidnitrat, das er zuerst für ein echtes Diazoniumsalz hielt, bis Hantzsch[14]) seine Struktur aufklärte. Thiele gibt an, dafs in neutraler Lösung Nitrit nicht auf Amidoguanidin einwirkt.

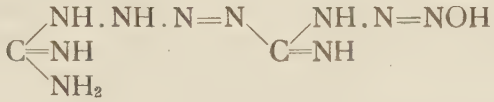
Dagegen fand ich folgendes:

Diazotiert man Amidoguanidinnitrat in neutraler Lösung mit Natriumnitrit unter Kühlung, so kristallisiert nach einiger Zeit in fast farblosen Kristallen ein Körper aus, der die Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzt. Er kuppelt sowohl in saurer Lösung mit Naphthylamin als auch in alkalischer oder neutraler mit β-Naphtol und entwickelt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren Stickstoff.

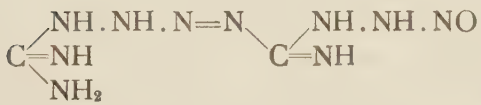
---

13) A. 270, 46.
14) A. 314, 339.

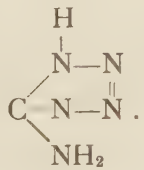
Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_2N_{10}H_8O$ für den entstandenen Körper, der vorläufig zur Abkürzung als Amidoguanidindiazohydroxyd bezeichnet werden soll. Von den 10 Stickstoffatomen sind vier durch Kalilauge als Ammoniak abspaltbar, nahezu vier entweichen beim Kochen mit Wasser als gasförmiger Stickstoff. Nebenher verläuft die Bildung von Amidotetrazol, in das sich das Diazoguanidinhydroxyd, ähnlich wie Thieles Carbamidimidazid umlagern kann. Die weiter unten auf Grund der Alkalispaltung und Reduktion entwickelte Formel läfst dies leicht einsehen. Es kommt dem Diazohydroxyd die Struktur eines Guanyldiazoguanyltetrazens oder Guanylnitrosaminoguanyltetrazens zu:



bzw.



Bei der Spaltung mit heifsem Wasser zerfallen die Diazogruppen gröfstenteils in gasförmigen Stickstoff, in untergeordnetem Mafse entsteht durch Ringschlufs Amidotetrazol



Starke Säuren wirken auf die Base ein unter Bildung gut kristallisierender Salze der Formel $C_2N_{10}H_7X$, wie z. B. $C_2N_{10}H_7Cl$, $C_2N_{10}H_7NO_3$, $(C_2N_{10}H_7)_2SO_4$. Sie lösen sich in Methyl- und Äthylalkohol mit saurer Reaktion und kuppeln mit aromatischen Aminen. Von den aromatischen Diazoniumsalzen unterscheiden sie sich aber dadurch, dafs sie von Wasser hydrolytisch gespalten werden und auch in methylalkoholischer Lösung, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab, das Verhalten hydrolysierter Salze zeigen.

Die beschriebenen Salze lassen keine Entscheidung treffen, ob eine Nitrosamin- oder eine Antidiazohydratgruppe in der Base vor-

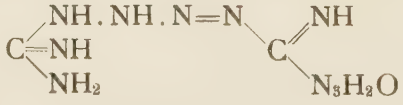
liegt, da bei der Salzbildung eine Umlagerung eintritt. Die Salze, insonderheit auch das Chlorid, sind nämlich viel explosiver als die Pseudobase $C_2N_{10}H_8O$, geben beim Kochen mit Wasser den Stickstoff vollständiger ab als diese, wenn sie mit Wasser oder verdünnten Säuren gekocht wird, sind in Alkohol nicht unlöslich und brauchen bei der Bildung wie bei der Hydrolyse mehr Zeit, als zur Anlagerung oder Abspaltung der Säure erforderlich sein dürfte.

Gegen die Annahme einer freien Antidiazohydratgruppe[15]) N=NOH spricht die völlig neutrale Reaktion gegen Lackmus, wenn man nicht hinzusetzen will, dafs die saure N=NOH-Gruppe innerhalb des Moleküls durch eine Amid- oder Imidgruppe abgesättigt wird. Eine solche innere Salzbildung würde allerdings sowohl die Beständigkeit als auch die Unlöslichkeit in Wasser erklären; doch ist auch die Annahme einer primären Nitrosamingruppe NH . NH . NO ernstlich zu erwägen. Denn nach Hantzsch sind die primären Nitrosamine neutrale Körper, die jedoch, wie z. B. p-Brom und p-Nitrophenylnitrosamin, selbst bei völligem Ausschlufs von Wasser mit β-Naphtol allmählich kuppeln.

Die Verkettung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mufs man sich analog den Curtiusschen Tetrazenen[16]) durch eine Diazohydrazogruppe bewirkt denken. Nach Curtius und Wohl[17]) entstehen diese aus Diazoniumsalzen und Hydrazinen nach der Gleichung

$$ArN_2Cl + HNH . NHR = ArN{=}N . NH . NHR + HCl.$$

So gibt auch Amidoguanidin mit Diazobenzolchlorid einen hellbraunen unbeständigen Niederschlag eines Tetrazens. Analog ist unsere Base aufzufassen als



und zu bezeichnen als

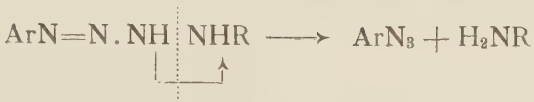
Guanyl-Diazoguanyl-tetrazen bzw.

Guanyl-nitrosaminoguanyl-tetrazen.

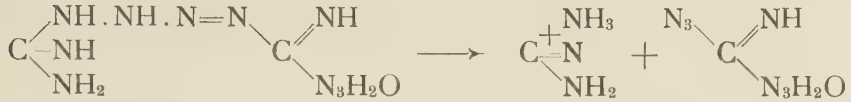
---

15) B. 32, 1704; Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Stuttgart 1902.
16) B. 26, 1266.
17) B. 33, 2741.

Diese Formel ergibt sich aus der Spaltung mit Alkalien. Nach Curtius erleiden die Tetrazene durch Alkali folgende Spaltung:

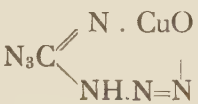


d. h. aus dem Tetrazen entsteht je ein Mol Azid und Amid. Löst man Amidoguanidin-Diazohydroxyd in Alkalien, so färbt sich die Lösung unter Ammoniakentwicklung gelb und es entsteht analog



Ammoniak, Cyanamid und Aziddiazoguanidin (bzw. Azidnitrosaminoguanidin).

Letzteres kann man in Form seines Kupfersalzes



isolieren, wenn man ohne anzusäuern mit Kupferacetat fällt.

Säuert man dagegen an, so verliert das Aziddiazoguanidin alsbald Wasser und man erhält das von Thiele und Ingle dargestellte Tetrazylazoimid[18]), dessen höchst explosives Silbersalz isoliert wurde.

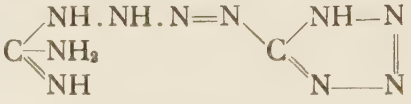
Die Bildung dieses Körpers erklärt zugleich, warum die alkalische Lösung des Guanyldiazoguanyltetrazens und des Kupfersalzes

18) A. 287, 239.

noch kuppeln, nach dem Ansäuern diese Fähigkeit aber verlieren und nur noch wenig Stickstoff beim Kochen entwickeln.

Das Ergebnis der Reduktion mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür ist ein weiterer Beweis für die aufgestellte Strukturformel. Zuerst entsteht durch Einwirkung des Alkalis Aziddiazoguanidin. Indem dann der Stickstoffring der Azidgruppe gesprengt wird und gleichzeitig die offene Kette NH . N—NOH durch Wasserabspaltung in den Ring des Tetrazols übergeht, entsteht Tetrazylhydrazin, das in Form seiner Benzaldehydverbindung isoliert wurde.

Zum Nachweis, dafs das Diazoguanidinhydroxyd ursprünglich keinen Tetrazolring enthält, wurde aus Diazotetrazol und Amidoguanidin das Guanyl-tetrazyl-tetrazen:



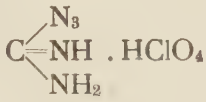
dargestellt. Die Produkte der Spaltung dieses Körpers durch Alkali sind zwar die gleichen wie bei dem Guanyldiazoguanyltetrazen, nämlich Ammoniak, Cyanamid und Tetrazylazoimid, sonst aber unterscheidet sich dieses Tetrazen wesentlich, besonders durch die stark saure Reaktion gegen Lackmus, von dem aus Amidoguanidin mittels Natriumnitrit erhaltenen. Es ergibt sich daraus, dafs in dem sogenannten Diazoguanidinhydroxyd eine offene Kette und kein Tetrazolring vorliegt.

Läfst man auf Amidoguanidinnitrat das Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essigsäure bei niederer Temperatur einwirken, so erhält man das von K. A. Hofmann und H. Hock[19]) beschriebene Natriumsalz der Diazoamidotetrazolsäure:

$$HN_4C.N{=}N.NH.CN_4H.$$

19) B. 43, 1866.

In Gegenwart freier Mineralsäure liefert die Diazotierung stets Carbamidimidazid. Dieses entsteht auch bei der Einwirkung von Äthylnitrit auf Amidoguanidinnitrat. In stark überchlorsaurer Lösung wird Amidoguanidin durch Nitrit in das Carbamidimidazidperchlorat



übergeführt, das dem analog hergestellten Nitrat von Thiele[20]) bis auf seine viel gröfsere Explosivkraft entspricht.

---

20) B. 270, 46.

Experimenteller Teil.

I.

1. Verbindungen der Überchlorsäure mit Metallen.

Die Überchlorsäure ist bekanntlich gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Nach D. Tomassi[21]) wird sie durch die meisten Reduktionsmittel, selbst durch Zink und Magnesium in saurer Lösung oder in einer solchen von Kupfersulfat, nicht angegriffen. Hierzu kann ich aus eigener Beobachtung noch folgendes mitteilen:

Die verdünnte 20prozentige Säure greift schon in der Kälte die meisten Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff an. Reduktion der Säure findet dabei in nur sehr geringem Maſse statt. Selbst bei Einwirkung von metallischem Magnesium wird der Wasserstoff gröſstenteils als solcher frei:

27,1 mg Mg geben 21,1 ccm H (0°, 760 mm),
berechnet sind 29,1 ccm H (0°, 760 mm).

Metallisches Silber wird von heiſser konzentrierter Säure bis auf eine kaum merkliche Trübung als Silberperchlorat gelöst. Ebenso lösen sich leicht auf Zink, Eisen, Nickel, schwerer Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn unter Bildung der entsprechenden Perchlorate. Arsen und Antimon liefern zunächst Trioxyde, die sich in der heiſsen 60—70prozentigen Säure lösen, wobei Arsentrioxyd beim Erkalten

21) Bull. soc. chim. [2] 38, 148.

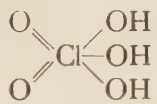
unverändert ausfällt, während Antimon ein Perchlorat bildet. Beim Kochen der Lösungen findet Oxydation zu Arsen- bzw. Antimonpentoxyd statt, Selen löst sich schon in der Kälte leicht auf unter Bildung von seleniger Säure, während Schwefel und Phosphor erst beim Kochen mit konzentrierter Säure angegriffen werden. Metallisches Chrom bleibt auch beim Erhitzen mit 60—70prozentiger Überchlorsäure unverändert.

Quecksilberchlorid löst sich in der heifsen konzentrierten Überchlorsäure und kristallisiert beim Erkalten unverändert wieder aus. Auf Ammoniak wirkt die Überchlorsäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nicht oxydierend ein, sondern es fällt auf Zusatz von konzentrierter Überchlorsäure zu einer bis zur Gasentwicklung erwärmten Lösung von Ammonnitrat in konzentrierter Schwefelsäure nur Ammonperchlorat aus.

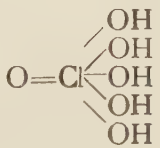
Die Beständigkeit der Überchlorsäurehydrate hat zu der Ansicht geführt, dafs bei der Vereinigung der Säure mit Wasser eine mehrbasische Säure entsteht im Sinne der Formulierung

$$ClO_4H + H_2O = ClO_5H_3.$$

So sollte das Monohydrat die durch die Formel



das Dihydrat die durch



ausgedrückte Konstitution besitzen und die eine Verbindung demnach eine drei-, die andere eine fünfbasische Säure sein. Aber weder die Zusammensetzung der Salze noch die Beobachtungen über Neutralisationswärme[22]) und Leitfähigkeit[23]) der Säure für den galvanischen Strom deuten die Existenz einer mehrbasischen Überchlorsäure an, während die Überjodsäure H_5JO_6 bestimmt als mehr-

22) Berthelot, C. r. 93, 240; 291.
23) Ostwald, J. pr. 121, 32, 310.

basisch anzusehen ist. Dementsprechend ist es bis jetzt nicht gelungen, ein Salz zu erhalten, indem mehr als ein Basenäquivalent auf ein Mol Überchlorsäure trifft.

Die anorganischen Perchlorate, die ich untersuchte, liefsen sich bis auf einige schwerlösliche Salze, die durch direkte Fällung erhalten wurden, auf folgende Weise darstellen:

Eine Lösung des betreffenden Karbonates in Überchlorsäure wurde eingedampft, bis sich die schweren Dämpfe der Überchlorsäure entwickelten. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle auf Ton abgepreſst und über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet.

Die Bestimmung des Metalls erfolgte meist durch Titration mit Natriumkarbonat, die des Chlors nach dem Eindampfen und Glühen des Perchlorates mit Soda durch Titration nach Volhard.

In allen Salzen trat die Überchlorsäure einbasisch auf. Es gelang niemals, irgend welche Anzeichen dafür zu erhalten, dafs die Überchlorsäure mit mehr als einem Wasserstoffatom salzbildend wirkt.

Ferriperchlorat

wurde durch Eindampfen des Hydroxydes mit konzentrierter Überchlorsäure dargestellt. Es bildet äufserst zerfliefsliche, fast farblose Kristalle, die sich mit intensiv gelbroter Farbe lösen. Bei ca. 75° tritt dunklere Färbung auf, bei 210° erfolgt Zersetzung. Fast alle anorganischen kristallwasserhaltigen Salze erleiden bei diesem Punkte, der ungefähr dem Siedepunkte des Überchlorsäuredihydrates entspricht, lebhafte Zersetzung.

0,3752 g Subst.: 21,35 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung,

20,90 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung,

0,1450 g Subst.: 8,60 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$Fe(ClO_4)_3 9H_2O$:

Ber. 10,85% Fe 20,60% Cl.
Gef. 10,59% Fe 19,75%, 21,02% Cl.

Manganoperchlorat

wird analog erhalten in Form von zerfliefslichen blafsrosafarbenen Nadeln. Wegen der störenden Manganatbildung bei der Sodaschmelze wurde das Chlor als Kaliumperchlorat bestimmt.

0,3468 g Substanz: 0,1448 g $MnSO_4$,
0,2758 g Substanz: 0,2123 g $KClO_4$.

$Mn(ClO_4)_2 6H_2O$:

Ber. 15,19% Mn 19,59% Cl.
Gef. 15,20% Mn 19,69% Cl.

Cupriperchlorat

bildet zerfliefsliche hellblaue Tafeln.

0,3129 g Substanz: 16,80 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung,

16,50 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung,

0,2447 g Substanz: 13,00 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$Cu(ClO_4)_2 6H_2O$:

Ber. 17,17% Cu 19,14% Cl.
Gef. 17,17% Cu 18,69%, 18,84% Cl.

Chromiperchlorat

enthält nach dem Trocknen noch sechs Moleküle Kristallwasser. Die violetten Kristalle färben sich beim Erwärmen grün und schmelzen bei 94°. Im Toluolbad verlieren sie bereits Wasser und Überchlorsäure. Bei 210° zersetzen sie sich unter Bildung von Chromylchlorid und Chromsäure. Die Kristalle sind äufserst zerfliefslich und geben eine violette Lösung, die sich beim Kochen grün färbt, beim Erkalten aber sehr rasch die frühere Farbe wieder annimmt. Nur die alkoholische Lösung behält die grüne Farbe länger.

Vergeblich versuchte ich, aus den grünen Lösungen grüne Kristalle zu erhalten. Beim Erkalten erhielt ich stets wieder die violette Form. Das hydratisomere grüne Perchlorat ist im Gegensatz zu dem analogen Chlorid nicht stabil, sondern geht sogleich in die andere Form über.

0,1895 g Substanz: 0,1771 g AgCl, 11,70 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung,

0,1371 g Substanz: 0,1253 g AgCl,
0,2343 g Sustanz: 15,4 ccm Na_2CO_3-Lösung.

$Cr(ClO_4)_3 6H_2O$:

Ber.	11,37% Cr	23,20% Cl.
Gef.	10,73%, 11,42% Cr	23,20%, 23,04% Cl.

Nickeloperchlorat[24])

bildet grüne zerfliefsliche Oktaeder.

0,1551 g Substanz: 8,35 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung.

0,2799 g Substanz: 15,0 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$Ni(ClO_4)_2 6H_2O$:

Ber.	16,02% N	19,39% Cl.
Gef.	15,78% N	19,00% Cl.

Cobaltoperchlorat

ist etwas weniger zerfliefslich als das Nickelsalz. Es bildet rosarote Oktaeder.

0,3428 g Substanz: 0,1424 g $CoSO_4$.

0,4497 g Substanz: 25,10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$Co(ClO_4)_2 6H_2O$:

Ber.	16,12% Co	19,37% Cl.
Gef.	15,80% Co	19,66% Cl.

Bleiperchlorat

erhält man durch Eindampfen von Bleikarbonat mit Überchlorsäure. Die Analyse bestätigt Marignacs[25]) Zahlen für zwei Kristallwasser, während Roscoe[26]) drei annahm. Das Salz gibt schon bei 100° so viel Überchlorsäure ab, dafs ein darübergedecktes Papier verkohlt.

---

24) Groth, Pogg. Ann. 133, 226.
25) J. B. 1855, 342.
26) A. 121, 355.

0,2729 g Substanz: 12,45 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung,

12,80 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung,

0,2937 g Substanz: 13,30 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$Pb(ClO_4)_2 2H_2O$:

Ber. 46,88% Pb 16,05% Cl.
Gef. 47,16% Pb 16,63%, 16,05% Cl.

Auffallend schwer löslich sind die Perchlorate von Hexamminnickel und -kobalt.

Hexamminnickeloperchlorat.

Versetzt man eine ammoniakalische Nickelsalzlösung mit Ammonperchlorat, so fällt sofort ein schwer lösliches Nickelammoniaksalz in schönen hellblauen Oktaedern aus. Aus Ammoniakwasser läßt sich das Salz umkristallisieren, in reinem Wasser erfolgt Zersetzung unter Ammoniakverlust. Beim Erhitzen verpufft das Salz wie Ammonperchlorat.

0,2684 g Substanz: 0,1167 g $NiSO_4$,

0,1870 g Substanz: 29,80 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4-Lösung zur Neutralisation des Alkalidestillates verbraucht,

10,35 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$(Ni(NH_3)_6)(ClO_4)_2$:

Ber. 16,32% Ni 19,71% Cl 27,72% NH_3.
Gef. 16,49% Ni 19,62% Cl 27,12% NH_3.

Hexamminkobaltoperchlorat

erhält man analog wie das Nickelosalz in rosenroten, etwas löslicheren Oktaedern.

0,2531 g Substanz: 0,1089 g $CoSO_4$.

0,1972 g Substanz: 10,95 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung.

$(Co(NH_3)_6)(ClO_4)_2$:

Ber. 16,39% Co 19,68% Cl.
Gef. 16,37% Co 19,69% Cl.

Hexamminkobaltiperchlorat

fällt in gelben Oktaedern beim Versetzen einer Luteokobaltchloridlösung mit Überchlorsäure aus. Es verpufft beim Erhitzen heftig.

0,2708 g Substanz: 0,0896 g $CoSO_4$.

0,2951 g Substanz: 37,10 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 zur Neutralisation des Destillates verbraucht.

$(Co(NH_3)_6)(ClO_4)_2$:

Ber. 12,81% Co 22,21% NH_3.
Gef. 12,59% Co 21,91% NH_3.

2. Perchlorate und Fluorsilikate organischer Basen.

Bekanntlich eignet sich die Überchlorsäure zur Trennung von Kalium und Natrium. Es lösen nämlich 100 ccm Alkohol von 0,2% Überchlorsäuregehalt nur 5 mg Kaliumperchlorat, aber 20 g Natriumperchlorat. Ebenso löslich wie das Natriumperchlorat ist Lithiumperchlorat, während Rubidium- und Cäsiumperchlorat sich ungefähr noch einmal so schwer löslich als das Kaliumsalz zeigen.

Ich untersuchte die Perchlorate organischer Amine und Ammoniumbasen und fand, dafs auch hier sich auffällige Unterschiede in in der Löslichkeit zeigen. So sind z. B. die Perchlorate der quaternären Ammoniumverbindungen schwer löslich, während die Salze der Amine sich leicht auflösen. Man vergleiche z. B. in der folgenden Tabelle Neurin und Trimethylendiamin. In vielen Fällen, z. B. bei Strychnin, Brucin und Morphin, ergab sich, dafs die Schwerlöslichkeit der Perchlorate parallel geht der der Fluorosilikate, wie dies auch für Kalium, Rubidium und Cäsium zutrifft. Die quaternären Amine schliefsen sich hier jedoch nicht dem Kalium, sondern dem Ammonium an, das ein lösliches Fluorosilikat bildet. Eine Tabelle, die hier folgt, gestattet einen Überblick über die Löslichkeitsverhältnisse.

Salz	Löslichkeit auf 100 Teile Wasser	Temperatur
Trimethylaminperchlorat $ClO_4NH(CH_3)_3$	>17,6	17°
Tetramethylammoniumperchlorat $ClO_4N(CH_3)_4$	0,341	12°
	1,008	19°
	1,554	25°
Äthyltrimethylammoniumperchlorat $ClO_4N(CH_3)_3C_2H_5$	1,156	16°
Bromäthyltrimethylammoniumperchlorat $ClO_4N(CH_3)_3(CH_2.CH_2Br)$	1,584	16°
Cholinperchlorat $ClO_4N(CH_3)_3(CH_2.CH_2OH)$	3,670	16°
Neurinperchlorat $ClO_4N(CH_3)_3(CH{=}CH_2)$	4,93	16°
Tetraäthylammoniumperchlorat $ClO_4N(C_2H_5)_4$	2,352	17°
Äthylendiaminperchlorat $NH_2(CH_2)_2NH_2.2HClO_4$	97,2	17°
Äthylendiaminfluorosilikat $NH_2(CH_2)_2NH_2.H_2SiF_6$	2,511	15°
Trimethylendiaminperchlorat $NH_2(CH_2)_3NH_2.2HClO_4$	>77	17°
Piperazinfluorosilikat $NH_2(C_2H_4)NH_2.H_2SiF_6$	1,220	15°
Strychninperchlorat $C_{21}H_{22}N_2O_2.HClO_4$	0,223	15°
Strychninfluorosilikat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SiF_6$	0,587	15°
Brucinperchlorat $C_{23}H_{26}N_2O_4.HClO_4$	0,154	15°
Brurinfluorosilikat $(C_{23}H_{26}N_2O_4)H_2SiF_6$	0,348	15°
Morphinperchlorat $C_{17}H_{17}NO_3.HClO_4$	0,54	12°
Morphinfluorosilikat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2SiF_6$	1,218	16°
Chininperchlorat	äufserst lösl.	
Cinchoninperchlorat $C_{19}H_{22}NO_2.2HClO_4$	2,597	16°
Kokainperchlorat $C_{17}H_{21}NO_4.HClO_4$	0,4955	12°
Antipyrinhemiperchlorat $(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2HClO_4$	1,276	17°

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lassen sich mit Hilfe von Überchlorsäure z. B. trennen Neurin und Cholin von den Diaminen, Cinchonin vom Chinin, mit Hilfe von Kieselflufssäure Äthylendiamin oder Piperazin von den übrigen aliphatischen Aminen, Morphin vom Narkotin, das kein kristallisiertes Fluorosilikat bildet.

Die Beständigkeit der Perchlorate der organischen Basen gegen höhere Temperatur ist sehr bedeutend. Die meisten zersetzen sich selbst bei 300° noch nicht.

Die Analyse der Perchlorate erfolgte durch Eindampfen und Glühen mit Soda und Wägung des Chlors als Chlorsilber. Schwierigkeit bot die Analyse der Fluorosilikate. Folgender Weg wurde schliefslich eingeschlagen: Die Salze wurden in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst, zu der heifsen Lösung Kaliumacetatlösung, die mit Essigsäure angesäuert war, hinzugegeben, nach dem Erkalten das doppelte Volumen Alkohol zugefügt und der Niederschlag, nachdem er einen Tag gestanden hatte, im Goochtiegel abfiltriert, bei 110° getrocknet und dann gewogen.

a) Aliphatische Amine.

Trimethylaminperchlorat

wird durch Eindampfen von Trimethylamin mit Überchlorsäure erhalten. Es ist sehr leicht löslich und verpufft heftig bei 280°. Die Kristalle bilden lange doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Domen, die parallel der Länge auslöschen.

1,76 g Salz wurden durch 10 ccm Wasser von 17° leicht gelöst, 0,2289 g Substanz: 0,2075 g AgCl.

$(CH_3)_3NHClO_4$:

Ber. 22,23% Cl.
Gef. 22,41% Cl.

Tetramethylammoniumperchlorat

wurde bereits von Groth[27]) beschrieben. Ott[28]) fand die Löslichkeit bei 25° zu 1,554 Teilen auf 100 Teile Wasser. Bei 12° lösen 20 ccm 0,0682 g, bei 19° 10 ccm 0,1008. Die Löslichkeit beträgt also 0,341 bzw. 1,008 Teile auf 100 Teile Wasser und nimmt mit der Temperatur stark zu.

Tetraäthylammoniumperchlorat

wird durch Fällen von Tetraäthylammoniumbromid mit Überchlorsäure erhalten. Wie das entsprechende Methylsalz kann es ohne

27) Groth, Chemische Kristallographie (Leipzig 1908) II, 174.
28) Ott, Dissertation, München 1908.

Zersetzung auf 300° erhitzt werden und verpufft erst später ganz schwach.

5 ccm Wasser lösen bei 17° 0,1196 g.
0,1539 g Substanz: 0,0958 g AgCl.

$(C_2H_5)_4NClO_4$:

Ber. 15,64% Cl.
Gef. 15,42% Cl.

Äthyltrimethylammoniumperchlorat.

Durch Addition von Äthyljodid an Trimethylamin wurde zunächst Äthyltrimethylammoniumjodid dargestellt. Das Jodid wurde in einigen Tropfen Wasser gelöst, konzentrierte Überchlorsäure zugegeben und mit Alkohol und Äther vollkommen gefällt. Durch mehrmaliges Lösen in heifsem Alkohol unter Zusatz von etwas Überchlorsäure und Fällen mit Äther wurde das Perchlorat gereinigt. Es bildet lange rechtwinkelig verwachsene Prismen, die parallel der Länge auslöschen und bei 300° sich zu zersetzen beginnen.

5 ccm Wasser von 17° lösen 0,5528 g.
0,1773 g Substanz: 0,1376 g AgCl.

$(CH_3)_3C_2H_5NClO_4$:

Ber. 18,90% Cl.
Gef. 19,19% Cl.

Bromäthyltrimethylammoniumperchlorat

wird aus dem nach Hoffmann[29]) erhaltenen Bromid durch Fällen mit Überchlorsäure dargestellt. Es bildet farblose dünne Tafeln von rhombischem Umrifs und Perlmutterglanz, die doppelbrechend sind und parallel zu den Diagonalen auslöschen. Bei 200° schmelzen die Kristalle unter Zersetzung.

5 ccm Wasser von 17° lösen 0,0729 g.
0,1520 g Substanz: 0,0781 g $KClO_4$.

---

29) J. B. 1858, 338.

$BrCH_2 . CH_2(CH_3)_3NClO_4$:

Ber. 37,32% ClO_4.
Gef. 36,82% ClO_4.

Cholinperchlorat.

Cholin wurde nach der Vorschrift von Bode[30]) durch Kochen von Bromäthyltrimethylammoniumnitrat mit Silbernitrat dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des Silberbromids wurde eingedampft, mit Überchlorsäure versetzt und aus heifsem Alkohol umkristallisiert. Das Cholinperchlorat kristallisiert in rechtwinkeligen Tafeln mit abgestumpften Kanten, die Doppelbrechung mit Auslöschung parallel den Diagonalen zeigen.

5 ccm Wasser lösen bei 17° 0,1823 g.
0,1482 g Substanz: 0,1057 g AgCl.

$C_2H_4OH(CH_3)_3NClO_4$:

Ber. 17,41% Cl.
Gef. 17,63% Cl.

Neurinperchlorat.

Durch Behandlung des Bromäthyltrimethylammoniumnitrates mit Silberoxyd erhält man Neurin. Nach dem Abfiltrieren des Silberbromids wurde eingedampft, mit Überchlorsäure versetzt und mit Alkoholäther gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus heifsem Alkohol erhielt ich so eine geringe Menge Perchlorat, das spiefsige, im Winkel von 30° verwachsene Nadeln bildet, welche parallel der Achse auslöschen. Infolge der Doppelbindung verpufft das Salz heftiger als das vorhergehende.

2,33 g Wasser lösen bei 17° 0,1150 g.

Äthylendiaminperchlorat.

Durch Eindampfen der Base mit Überchlorsäure erhalten, bildet es derbe Prismen, die parallel der Länge auslöschen und sich bei

30) A. 267, 272.

280° zersetzen. Die Löslichkeit ist sehr grofs. Die bei 17° in 1,445 g Wasser gelöste Menge beträgt 1,404 g.

0,1622 g Substanz: 0,1759 g AgCl.

$NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 . 2HClO_4$:

Ber. 27,16% Cl.

Gef. 26,82% Cl.

Trimethylendiaminperchlorat

wird durch Eindampfen der Base mit Überchlorsäure erhalten und durch Lösen in wenig Wasser, Verdunsten der Lösung im Vacuum und Abpressen der Mutterlauge auf Ton gereinigt.

0,5 g Substanz werden bei 17° von 0,6 g Wasser spielend gelöst.

0,1275 g Substanz: 0,1312 g AgCl.

$NH_2(CH_2)_3NH_2 . 2HClO_4$:

Ber. 25,87% Cl.

Gef. 25,44% Cl.

b) Alkaloidperchlorate und Fluorosilikate.

Zur Darstellung der betreffenden Alkaloidsalze wurde allgemein 1,5 g des Alkaloids mit 1,5 ccm Eisessig versetzt, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und 10 ccm 20prozentige Überchlorsäure oder Kieselfluſssäure hinzugefügt. Die Lösungen blieben einige Tage bis zu beendeter Kristallisation stehen, ehe abfiltriert und getrocknet wurde.

Strychninperchlorat

wurde bereits früher von Boedeker[31]) dargestellt und die Kristalle als kleine rhombische Prismen beschrieben. Ich erhielt es in Form langer Nadeln, die bei 200° sich zu zersetzen beginnen.

20 ccm Wasser lösen bei 15° 0,0446 g, 100 ccm also 0,2230 g.

0,3503 g Substanz: 0,1217 g AgCl.

$C_{21}H_{22}N_2O_2 . HClO_4$:

Ber. 8,16% Cl.

Gef. 8,39% Cl.

Brucinperchlorat[31])

ist noch schwerer löslich als Strychninperchlorat. Die Kristalle bilden Platten von rhombischem Umrifs, zeigen bisweilen durch Ab-

31) Boedecker, A. 71, 62.

stumpfung zweier Ecken auch sechsseitigen Querschnitt, besitzen Doppelbrechung und löschen parallel der Diagonale aus.

20 ccm Wasser lösen bei 16° 0,0368 g, 100 ccm also 0,1540 g.

0,1532 g Substanz: 0,0482 g AgCl.

$C_{23}H_{26}N_2O_4 . HClO_4$:

Ber. 7,17% Cl.

Gef. 7,77% Cl.

Strychninfluorosilikat

bildet derbe vierseitige doppelbrechende Prismen, die parallel der Länge auslöschen.

Die Löslichkeit beträgt bei 15° 0,1174 g auf 20 ccm, also 0,587 g auf 100 ccm.

0,1226 g Substanz: 0,0315 g K_2SiF_6.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SiF_6$:

Ber. 3,49% Si.

Gef. 3,33% Si.

Brucinfluorosilikat

zeigt viereckige doppelbrechende Säulen, zumeist mit aufgesetzten Domen und löscht parallel der Länge aus. Auch das Fluorosilikat ist wie das Perchlorat schwerer löslich als das Strychninsalz.

20 ccm lösen bei 15° 0,0696 g, 100 ccm also 0,348 g.

In der Gruppe der Morphiumbasen erhielt ich nur vom Morphin selbst gut kristallisierte Salze. Narkotin lieferte überhaupt kein Fluorosilikat und das Perchlorat, das sich in öligen Tröpfchen beim Zusatz von Überchlorsäure abschied, war nicht zur Kristallisation zu bringen.

Morphinperchlorat

wurde ebenfalls schon durch Boedeker[32]) beschrieben. Durch Fällen des Acetates mit Überchlorsäure erhält man lange glänzende doppelbrechende Nadeln, die parallel der Länge auslöschen.

0,1987 g Substanz: 0,0709 g AgCl.

---

32) A. 71, 63.

$C_{17}H_{17}NO(OH)_2 . HClO_4$:

Ber. 9,19% Cl.

Gef. 9,57% Cl.

Da das Salz sich beim Eindampfen zersetzt, so wurde die Löslichkeit aus der Menge des in der Lösung gefundenen Chlors berechnet.

Bei 12° lösten 10 ccm eine Menge, die 1,40 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$-Lösung verbrauchte, entsprechend 0,054 g. 100 Teile Wasser lösen also 0,54 Teile.

Morphinfluorosilikat

kristallisiert in langen flachen vierseitigen Prismen, die schräg abgeschnitten sind und parallel zur Länge auslöschen.

5 ccm Wasser von 16° lösen 0,0609 g, 100 ccm also 1,22 g.

0,1338 g Substanz: 0,0400 g K_2SiF_6.

$(C_{17}H_{17}NO(OH)_2)H_2SiF_6$:

Ber. 3,98% Si.

Gef. 3,89% Si.

Von den Basen der Chinarinde lieferten weder Chinin noch Chinidin Kristalle. Beim Einengen schieden die Fluorosilikatlösungen von 1,5 g Base nur eine geringe flockige Fällung, die überchlorsauren Lösungen etwas Öl ab. Auch Oxytetrahydrochinolinchlorhydrat, das unter dem Namen Kairin früher als Chininersatz verwendet wurde, lieferte keine Kristalle. Cinchonin gibt kein schwerlösliches Fluorosilikat, wird aber durch Überchlorsäure gefällt.

Cinchoninperchlorat

bildet schräg abgeschnittene doppelbrechende Prismen, die parallel der Längskante auslöschen. Die Löslichkeit beträgt bei 16° 0,5194 g auf 20 ccm, also 2,597 Teile auf 100 Teile Wasser. Als bitertiäre Base bindet Chinolin zwei Äquivalente Säure.

0,2351 g Substanz: 0,1371 g AgCl.

$C_{19}H_{22}N_2O . 2HClO_4$:

Ber. 14,64% Cl.

Gef. 14,42% Cl.

Cocainperchlorat

ist sehr schwer löslich. Die langen doppelbrechenden Nadeln zeigen Auslöschung parallel zur Längskante und zersetzen sich schon bei 165°.

20 ccm Wasser lösen bei 12° 0,0991 g, 100 ccm also 0,495 g.

Bei der Analyse lieferte das Perchlorat, wohl infolge teilweiser Verseifung und Abspaltung der Benzoylgruppe in der sauren Lösung, zu hohe Chlorprozente.

0,1432 g Substanz: 0,0562 g AgCl.
0,1003 g Substanz: 0,0384 g AgCl.

$C_{17}H_{20}NO_4 . HClO_4$:

Ber. 8,78% Cl.
Gef. 9,69%, 9,31% Cl.

Die Kristalle des Cocainfluorosilikates erschienen erst nach dem Einengen auf 2—3 ccm.

Versuche zur Abscheidung von Salzen des Nikotins, Piperidins, Atropins, Solanins gelangen nicht. Auch Pyrrol selbst und einige Derivate lieferten weder in wäfsriger noch ätherischer Lösung kristallisierte Perchlorate.

Antipyrinhemiperchlorat

erhält man dagegen leicht, wenn man die Lösung von 2 g Antipyrin in 30 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig mit 3 ccm 20prozentiger Überchlorsäure versetzt. Die zunächst ausfallenden öligen Tröpfchen kristallisieren rasch. Ist jedoch zu viel Mineralsäure anwesend, oder setzt man sogleich einen grofsen Überschufs an Überchlorsäure zu, so tritt nur schwierig oder gar nicht Kristallisation ein, während nach eingetretener Kristallisation Zugabe von mehr Überchlorsäure keine Veränderung bewirkt. Stumpft man die überschüssige Säure mit Lauge etwas ab und löst durch Erwärmen, so tritt beim Erkalten Kristallisation ein. Der Körper bildet grofse tafelige Prismen mit aufgesetzten Domen, die lebhafte Polarisationsfarben zeigen und parallel der längsten Kante auslöschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°, um 240° beginnt an Braunfärbung erkennbar Zersetzung.

5 ccm Wasser lösen bei 17° 0,0638 g, 100 ccm also 1,276 g.
In Alkohol ist das Salz leicht löslich, nicht in Äther.

0,3187 g Substanz: 0,0967 g AgCl,
0,1433 g Substanz: 15,3 ccm N 19°, 720 mm.

$(C_{11}N_2OH_{12})_2HClO_4$:

Ber. 7,43% Cl 11,75% N.
Gef. 7,48% Cl 11,62% N.

II.

1. Guanyldiazoguanyltetrazen.

Zur Darstellung des Guanyldiazoguanyltetrazens erwies sich folgende Methode als die geeignetste: 5 g Amidoguanidinnitrat werden in 30 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, wobei sich das beim Abkühlen ausgeschiedene Amidoguanidinnitrat wieder löst. Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man nach 1—2 Tagen eine völlig reine Kristallisation. Bei 25—30° oder bei Zusatz von 0,5 ccm Eisessig tritt schon nach einigen Stunden Kristallisation ein, die dann aber durch eine gelbe Beimengung verunreinigt ist.

Durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird das Produkt gereinigt und stellt sich dann als farbloses Kristallpulver mit einem geringen Stich ins Gelbe dar. Unter dem Mikroskop sieht man helle farblose Prismen, die wetzsteinförmig zugespitzt sind und parallel der langen Seite auslöschen, öfters auch zu hübschen Dendriten verwachsen sind. Das Diazohydroxyd, wie die Substanz zur Abkürzung bezeichnet werden soll, explodiert durch Stofs und verpufft heftig bei 135—140°. Zur Verbrennung wurde es vorsichtig und sorgfältig auf Papier mit einem Hornspatel zerdrückt und mit einer grofsen Menge Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die Verbrennung mufs sehr langsam erfolgen, und besonders bei den später zu beschreibenden Salzen empfiehlt es sich, durch aufgesetzte Asbestreiter, die bis auf die Flamme herunterreichen, die Verbrennung auf einen Abschnitt des Rohres zu beschränken und dort zu Ende zu führen, ehe man weiter fortschreitet. Dafs die Augen durch eine Schutzbrille geschützt werden müssen, ist selbstverständlich, da trotz allem mehrfach Explosionen, die das Rohr vollkommen zerschmetterten, erfolgten. Die mit allen Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Bestimmungen, wobei der Stickstoff über Kalilauge 1 : 3 gemessen wurde, ergaben folgendes:

0,1624 g Substanz: 0,0779 g CO_2.
0,0987 g Substanz: 0,0471 g CO_2, 0,0447 g H_2O.
0,0772 g Substanz: 52,7 ccm N 15°, 715 mm (nach Dumas).
0,0663 g Substanz: 46,6 ccm N 18,5°, 697 mm (nach Dumas).

$C_2N_{10}H_8O$:

Ber. 12,76% C 4,25% H 74,48% N.
Gef. 13,09% C 5,08% H 75,08%, 74,65% N.

In Wasser ist die Substanz gänzlich unlöslich, ebenso in Alkohol und Äther. Kocht man das Diazoguanidinhydroxyd mit Wasser oder Säuren, so entwickelt es Stickstoff. Dies erklärt die Beobachtung Thieles, dafs eine mit Natriumnitrit und wenig Säure versetzte Lösung von Amidoguanidin beim Erwärmen kräftig Stickstoff entwickelt

Kocht man 20 Minuten lang mit Wasser, so verschwinden die Kristalle und man erhält 18,57—21,70% reinen Stickstoff, also annähernd drei Atome der obigen Formel.

0,0605 g Substanz: 10,2 ccm 19°, 726,5 mm 18,57% N.
0,0822 g Substanz: 15,4 ccm 16,5°, 726,5 mm 20,64% N.
0,0705 g Substanz: 13,4 ccm 24°, 726,5 mm 21,07% N.
0,1048 g Substanz: 18,4 ccm 17°, 716,5 mm 19,80% N.
0,0940 g Substanz: 18,8 ccm 15°, 700 mm 21,70% N.

Beim Kochen mit 15prozentiger Essigsäure erhält man fast gleiche Zahlen.

0,2784 g Substanz: 45,6 ccm N 19°, 717 mm.
0,1048 g Substanz: 21,0 ccm N 20°, 714 mm.
17,71% N, 21,39% N.

15prozentige Schwefelsäure spaltet nach 20 Minuten langem Kochen zwei Atome N ab.

0,1174 g Substanz: 15,7 ccm 17°, 717 mm,
0,0696 g Substanz: 9,9 ccm 24°, 716 mm.

2N: Ber. 14,87% N.
Gef. 14,76%, 15,10% N.

Es ist also mindestens eine normale Diazogruppe —N=N— vorhanden. Die beim Kochen mit Wasser erzielte gröfsere Stickstoffabspaltung weist auf eine zweite hin, die aber zum Teil anderweitig verbraucht wird, nämlich zur Bildung von Amidotetrazol, dessen grünes schleimiges Kupfersalz und dessen Silbersalz man aus den Kochrückständen erhält.

Die Menge des gebildeten Amidotetrazols entspricht ungefähr dem Verlust an Stickstoff. Nach dem Kochen mit verdünnter Essig-

säure fällt man in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat, extrahiert die gelbe Fällung mit verdünntem Ammoniak zur Trennung von dem Cyanamidsilber, das sich ebenfalls gebildet hat, und bestimmt in dem Auszug, der das Amidotetrazolsilber enthält, das Silber als Chlorsilber.

Aus der Menge des Chlorsilbers läfst sich der Verlust an Diazostickstoff, der dem Übergang des Diazoguanidins in Amidotetrazolsilber entspricht, berechnen. Ein Molekül Amidotetrazolsilber liefert nämlich ein Molekül Silberchlorid. Da nach der Gleichung $C_2N_{10}H_8O = 2NH_2CN_4H + H_2O$ aus einem Molekül Diazohydroxyd, das vier Atome Diazostickstoff liefern würde, zwei Moleküle Amidotetrazol entstehen, so entspricht ein Molekül Silberchlorid zwei Atomen Stickstoff.

0,1048 g Substanz: 21,0 ccm N 20°, 714 mm 21,05% N
0,0314 g AgCl = 5,86% N

Gef. 26,91% N Summe.
4N Ber. 29,80% N.

Die Anwesenheit zweier Diazogruppen ergibt sich mit Sicherheit aus der fast quantitativen Stickstoffspaltung der Salze, sowie aus der Tatsache, dafs das Diazohydroxyd weder Hydrazin noch Stickstoffwasserstoffsäure liefert. Es sind demnach die den beiden Aminoguanidinmolekülen, aus denen unsere Base hervorgeht, entsprechenden zwei Hydrazinreste diazotiert worden. Die zwei Amino- und Iminogruppen sind erhalten geblieben, denn beim Eindampfen und mehrmaligen Destillieren mit konzentrierter Kalilauge entweichen vier Moleküle Ammoniak, die in $\frac{n}{10}$ H_2SO_4-Lösung aufgefangen wurden.

0,0886 g Substanz: 19,0 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4-Lösung zur Neutralisation verbraucht.

Ber. 36,17% NH_3.
Gef. 36,45% NH_3.

Die Substanz zeigt die Fähigkeit, zu kuppeln. Mit β-Naphtol in alkoholischer Lösung liefert sie mit und ohne Zusatz von Lauge in der Kälte langsam, rasch in der Wärme eine rotgelbe Färbung. Salzsaure alkoholische Lösungen von α- und β-Naphtylamin färben

sich in der Kälte langsam, schneller in der Wärme braunrot und rotgelb. Dafs die Färbung nicht etwa auf abgespaltene salpetrige Säure zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dafs Papierstreifen mit m-Phenylendiaminchlorhydrat oder Lunges Reagenz befeuchtet, auch wenn man sie mehrere Stunden über der erwärmten schwefelsauren Lösung der Substanz hängen läfst, nicht gefärbt werden. Aufserdem wird α-Naphtylamin durch salpetrige Säure violett und nicht rot.

Aufser nach der oben beschriebenen Darstellungsart kann man das Guanyldiazoguanyltetrazen auch erhalten, indem man ammoniakalische Amidoguanidinnitratlösung mit salpetrigen Dämpfen sättigt. Beim Einengen der rotgelben Flüssigkeit, in der sich viel Amidotetrazol nachweisen läfst, im Vacuum über Schwefelsäure erhält man wieder die charakteristischen wetzsteinförmig zugespitzten Prismen, die aber durch eine geringe Beimengung gelb gefärbt sind. Die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0,0729 g Substanz: 49,0 ccm N 18°, 720 mm.
0,0737 g Substanz: 49,6 ccm N 17°, 720 mm.

$C_2N_{10}H_8O$:

Ber. 74,48% N.
Gef. 73,54%, 73,98% N.

Beim Kochen mit Wasser wurden wie früher ca. 20% N entwickelt.

0,1230 g Substanz: 26,6 ccm N 18°, 720 mm 20,40% N.
0,0877 g Substanz: 16,4 ccm N 19°, 718 mm 20,42% N.

Dieser Darstellungsart entsprechend wird das fertige Diazoguanidinhydroxyd durch Ammoniak nicht angegriffen. Nach mehreren Tagen waren in 50 ccm konzentriertem Ammoniak nur ca. 0,3 g in Lösung gegangen und der Rückstand erwies sich bei der Analyse unverändert.

0,0909 g Substanz: 62,4 ccm N 19°, 721 mm.

$C_2N_{10}H_8O$:

Ber. 74,48% N.
Gef. 74,78% N.

In diesem Verhalten gegen Ammoniak liegt ein Unterschied gegenüber den aromatischen Diazoverbindungen, die unter diesen Bedingungen in Bisdiazoamidoverbindungen übergehen. Auch greift eine 10prozentige reine Cyankaliumlösung bei 15° innerhalb zehn Minuten kaum an und 10prozentige Mineralsäuren sind fast wirkungslos.

Dafs die Diazotierung resp. Nitrosierung des Amidoguanidins bei unseren Darstellungsweisen trotz des Mangels an freier Säure vollständig ist, geht daraus hervor, dafs das Diazohydroxyd unter alkoholischer Natriumacetatlösung bei wiederholtem Einleiten von überschüssigen Nitritgasen binnen fünf Tagen nicht verändert wird. Nur in stark salzsaurer oder salpetersaurer Lösung, wobei zunächst die Salze $C_2N_{10}H_7X$ entstehen, wirkt salpetrige Säure verändernd ein, doch wurden diese Produkte nicht näher untersucht.

Sowohl Permanganat als auch Ferricyankalium in alkalischer Lösung bewirken schon bei niederer Temperatur kräftige Stickstoffentwicklung. In verdünnt schwefelsaurer Lösung macht Permanganat schliefslich mehr als 8 Atome Stickstoff frei:

0,1155 g Substanz: 68,4 ccm N 25°, 715 mm.
0,0613 g Substanz: 38,0 ccm N 21°, 715 mm.

8 N Ber. 59,58% N. Gef. 63,81% N.
9 N Ber. 67,02% N. Gef. 67,71% N.

2. Salze des Guanyldiazoguanyltetrazens.

a) Darstellung und spezielle Eigenschaften.

α) Chlorid $C_2N_{10}H_7Cl$.

Zur Darstellung löst man 2,5 g Diazohydroxyd in 100 ccm eisgekühlter konzentrierter Salzsäure, filtriert durch Glaswolle und versetzt die bis auf einen Stich ins Gelbliche fast farblose Lösung mit 200 ccm reinen eiskalten Äthers unter stetiger Kühlung. Nach einiger Zeit kristallisieren farblose glänzende Nadeln aus, die parallel der Längsrichtung auslöschen. Sie werden mit absolutem Äther dekantiert und ausgewaschen, schliefslich im Vacuum vollständig getrocknet. Verbrennung und Chlorbestimmung ergeben die Formel $C_2N_{10}H_7Cl$. Die Bestimmung des Chlors wurde in der Weise vorgenommen, dafs die Substanz zuerst zur Bestimmung des Diazo-

stickstoffs mit Wasser gekocht wurde, dann mit Soda eingedampft und im Platintiegel unter schliefslichem Zusatz von Salpeter geschmolzen wurde. In der Schmelze wurde das Chlor in der üblichen Weise als Chlorsilber bestimmt.

0,1435 g Substanz: 0,0640 g CO_2, 0,0472 g H_2O.
0,0659 g Substanz: 41,2 ccm N 18°, 710 mm (nach Dumas).
0,1879 g Substanz: 0,1270 g AgCl.
32,3 ccm N 19°, 722 mm Diazostickstoff.
0,1708 g Substanz: 0,1170 g AgCl.

$C_2N_{10}H_7Cl$:

Ber. 11,62% C 67,79% N 17,19% Cl 3,38% H.
Gef. 12,16% C 67,40% N 16,95%, 16,71% Cl 3,68% H.

Die Bestimmungen des Diazostickstoffs ergaben 22,1 — 23,5% N, während der Austritt von zwei Atomen 13,56%, von vier Atomen 27,11% erfordert. Das Defizit erklärt sich auch hier wieder durch die nachweisbare Bildung von Amidotetrazol.

Das Chlorid explodiert beim Erhitzen auf 140° heftig, ebenso schon beim Reiben mit einem Porzellanspatel. Absoluter Äthylalkohol löst nur sehr wenig auf, Methylalkohol etwas mehr.

20 ccm methylalkoholische Lösung, bei 20° gesättigt, lieferten bei der Chlorbestimmung 0,0553 g AgCl, entsprechend 0,0795 g Diazochlorid. Die Löslichkeit beträgt also 0,3977 g auf 100 ccm. Wasser löst nicht, spaltet aber etwas Salzsäure ab, doch so wenig, dafs 90 mg, zweimal mit 50 ccm Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, das schon durch den ersten Tropfen $\frac{n}{10}$ KOH-Lösung neutralisiert wird.

β) Sulfat $(C_2N_{10}H_7)_2SO_4$.

Das Sulfat erhält man durch Erwärmen des Diazoguanidinhydroxyds mit 20prozentiger Schwefelsäure. Beim Abkühlen kristallisiert es in farblosen glänzenden Prismen, die senkrecht abgeschnitten und doppelbrechend mit Auslöschung parallel zur Längsachse sind. Durch Auswaschen mit 20prozentiger Säure, Alkohol und Äther werden sie gereinigt, danach im Vacuum getrocknet.

0,0923 g Subsatnz: 55,0 ccm N 16°, 706 mm (nach Dumas).
0,1687 g Substanz: 27,0 ccm N 18°, 714 mm (durch Kochen mit Wasser).
0,0886 g $BaSO_4$.
0,2203 g Substanz: 39,5 ccm N 22°, 717 mm (durch Kochen mit Wasser).

$(C_2N_{10}H_7)_2SO_4$:

20N: Ber. 63,93% N 8N: 25,55% N 21,96% SO_4.
Gef. 63,91% N 17,63% N 21,61% SO_4.
19,13% N.

γ) Perchlorat $C_2N_{10}H_7ClO_4$.

In eine eiskalte Mischung von 6 ccm 70prozentiger Überchlorsäure mit 120 ccm reinem Äther trägt man 1 g Diazohydroxyd ein. Es löst sich zunächst in der unteren Flüssigkeitsschicht auf, dann erst erscheinen die kaum löslichen Kristalle des Perchlorates, dessen Bildung also eine gewisse Zeit beansprucht, wahrscheinlich weil nicht einfach Säure angelagert wird, sondern eine Umlagerung mit der Salzbildung verknüpft ist.

Die farblosen wasserhellen Prismen des Perchlorates, denen spitze Pyramiden aufsitzen und die eine Auslöschung schräg zur Längskante besitzen, werden durch Dekantieren mit Äther gewaschen und auf Papier im Vacuumexsiccator getrocknet. Das Salz ist mit gröfster Vorsicht zu behandeln, es explodiert sowohl durch Stofs wie durch Erhitzen. Bringt man ca. 1 mg Salz zwischen zwei Kartonblätter von 2 mm Dicke und zündet sie am Rande an, so werden die Blätter, wenn die Flamme sich der Substanz nähert, nach oben und unten glatt durchschlagen, ohne dafs die Ränder des Loches geschwärzt werden. In einer Kupferhülse brachten 0,4 g geschmolzene Pikrinsäure, Roburit oder Titanit zur Explosion. Bei diesen gefährlichen Eigenschaften mufste sich die Analyse auf Bestimmung des Chlor- und Diazostickstoffgehaltes beschränken. Die Chlorbestimmung wurde analog wie beim Chlorid ausgeführt.

0,0694 g Substanz: 14,0 ccm N 18 °, 714 mm.
0,0977 g Substanz: 0,0514 g AgCl.

$C_2N_{10}H_7ClO_4$:

Ber. 13,12% Cl 20,70% N.
Gef. 13,12% Cl 21,87% N.

In absolutem Alkohol ist das Salz löslich, mit α-Naphtylamin kuppelt die Lösung. Mit Wasser hydrolisiert das Salz, wobei die Base zurückgebildet wird, während die Überchlorsäure in Lösung geht. Das Perchlorat wurde zu dem Zweck viermal mit je 25 ccm Wasser von 17 ° geschüttelt und in den Filtraten die freie Säure durch Titration bestimmt.

0,1570 g Substanz: 5,96 ccm $\frac{n}{10}$ KOH-Lösung.

Ber. 13,02% Cl.
Gef. 13,46% Cl.

Die Hydrolyse ist also bei viermaligem Schütteln mit Wasser vollständig.

δ) Nitrat $C_2N_{10}H_7NO_3$.

Man erhält das Nitrat durch Lösen von 1 g Diazohydroxyd in 5 ccm reiner 68prozentiger Salpetersäure und Fällen mit 25 ccm reinem Äther. Der kristallinische Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Kristalle sind feine doppelbrechende Nadeln, die gegen Stofs und Temperatursteigerung weniger empfindlich sind als das Perchlorat und an Explosionswirkung hinter ihm zurückstehen.

0,0712 g Substanz: 43 ccm 18°, 700 mm (nach Dumas),
0,0724 g Substanz: 45,4 ccm N 19°, 691 mm,
0,0840 g Substanz: 17,8 ccm N 20°, 699 mm (durch Kochen mit Wasser).

$C_2N_{10}H_7 . NO_3$:

11N: Ber. 66,09% N 4N: 24,03% N.
Gef. 65,10% N 22,30% N.
65,69% N.

Die Abgabe des Diazostickstoffes ist also bei Nitrat und Perchlorat viel vollständiger als bei dem Hydroxyd.

In Alkohol ist das Nitrat ziemlich löslich. Methylalkohol löst es ebenfalls. Eine bei 0° gesättigte Lösung ergab beim Eindampfen von 5 ccm im Vacuum über Schwefelsäure 0,0471 g Nitrat. Die alkoholischen Lösungen reagieren sauer, beim Eindampfen bleibt aber das unveränderte Nitrat zurück, denn der Rückstand löst sich wieder in Alkohol. Dagegen findet mit Wasser vollkommene Hydrolyse und Bildung der Base statt. Wir lösten 1,5 g Diazohydroxyd in 10 ccm reiner 68prozentiger Salpetersäure und fällten mit 350 ccm Wasser. Es fielen die charakteristischen wetzsteinförmigen Prismen der unveränderten Base aus, die durch die Analyse identifiziert wurden.

Ber. 74,48% N.
Gef. 73,96% N.

Bei dieser Fällung läfst sich beobachten, dafs die Hydrolyse mehr Zeit braucht als z. B. die von Antimon- und Wismutsalzen.

Löst man nämlich 1 g Diazohydroxyd in 5 ccm reiner 68prozentiger Salpetersäure und gießt die blaßgelbliche Lösung in Wasser von 12°, so trübt sich die Lösung erst nach zehn Sekunden und nach zwei Minuten scheiden sich die ersten Kristalle aus. Es scheint daher die Annahme gerechtfertigt, die Base als Pseudobase jener Salze aufzufassen, wobei es zweifelhaft bleibt, ob ihr die Formel eines Nitrosamins oder Antidiazohydrates zuzuschreiben ist.

b) Allgemeiner Charakter der Salze.

Sämtliche Salze kuppeln in absolut alkoholischer Lösung mit aromatischen Aminen. Versetzt man z. B. je 0,7 g des Chlorides mit den absolut alkoholischen Lösungen von 0,8 g α- bzw. β-Naphtylamin und 0,5 g m-Phenylendiamin unter Zusatz von je 2 ccm Eisessig und 0,5 ccm rauchender Salzsäure, so tritt bei 15° sehr bald eine schwache Färbung auf, die sich nach zwei Tagen sehr vertieft. Auch ohne Zusatz von Eisessig und Salzsäure kuppeln die Lösungen. Die Farbe der Lösung ist bei α-Naphtylamin tiefrot, bei der β-Verbindung bräunlich rotgelb, ähnlich bei m-Phenylendiamin.

Mit Resorcin-Schwefelsäure geben die Salze die Liebermannsche Reaktion. Erhitzt man Chlorid oder Nitrat mit dieser Lösung, so tritt wie bei einer Nitrosoverbindung intensiv violette Farbe auf, die mit überschüssigem Ammoniak leuchtend rot wird mit ziegelroter Fluoreszenz.

Bestimmung der Leitfähigkeit in Methylalkohol.

Die saure Reaktion der Salze konnte durch eine geringe Umwandlung in Amidotetrazolsäure bewirkt sein und entschied nicht unbedingt gegen die Möglichkeit der Diazoniumformel. Um dies einwandfrei zu prüfen, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen in methylalkoholischer Lösung ausgeführt.

Die Messungen wurden in einem zylindrischen Glasgefäß mit platinierten Platinelektroden von ca. 2 cm Durchmesser im Abstande von ca. 1 cm vorgenommen. An unplatinierten Elektroden machte starke Polarisation jede Messung unmöglich.

Die Messung fand mit Brücke und Telephon statt, unter Vertauschung von Stromquelle und Telephon, wie es Kohlrausch in seinem Lehrbuch[33]) angibt. Die Temperatur wurde, soweit nicht

33) K., Praktische Physik (1905) S. 439.

0^0 gewählt wurde wegen der Zersetzlichkeit der Diazoverbindung bei höheren Graden, in einem mit Rührer versehenen Wasserbade gemessen. Die Widerstände der Lösungen wurden aus mehreren Beobachtungen mit verschiedenen Vergleichswiderständen ermittelt. Zunächst wurde mit $\frac{1}{50}$ normal KCl-Lösung der Reduktionsfaktor des Gefäfses bestimmt. Es bedeutet:

w = Widerstand in Ohm
k = spezifisches Leitvermögen
C = Reduktionsfaktor
$k = w \times C$
$w = 55{,}51\ \Omega$ bei $20{,}0^0$ C
$k = 0{,}0025^{34})$

$C = 0{,}1388.$

Der benutzte Methylalkohol wurde zur Reinigung zweimal über entwässertes Kupfersulfat destilliert, nachdem er vorher einige Tage über diesem gestanden hatte.

$w = 35560\ \Omega$
$k = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$

Letztere Zahl ist von dem beobachteten Leitvermögen stets abzuziehen.

Die Resultate, die ich erhielt, sind aus der Tabelle zu ersehen.

Berechnung der Tabelle. Beispiel:

$C_2N_{10}H_7Cl$ Molekulargewicht 206,6.

Auf 25 ccm Methylalkohol 0,0390 g abgewogen.

Molzahl m pro 1 Liter $= \frac{0{,}0390 \cdot 1000}{25 \cdot 206{,}6} = 0{,}7907 \cdot 10^{-2}$

$t = 0^0$, $w = 375{,}4\ \Omega$

$k = 3{,}697 \cdot 10^{-4} - 3{,}9 \cdot 10^{-6} = 3{,}658 \cdot 10^{-4}$

Äquivalentleitvermögen $\mu = \frac{K}{\eta}$.

η ist $\frac{m}{1000}$, da es die Konzentration pro 1 ccm bedeutet.

$\mu = \frac{3{,}658}{0{,}7907 \cdot 10^{-5}} = 48{,}44.$

34) K., Praktische Physik (1905) S. 441.

Untersuchtes Salz	Auf 25 ccm abgewog. Menge in mg	Mol-Zahl f. 1 Liter $m \cdot 10^2$	Temperatur	Gefundener Widerstand in Ohm	Spezifisch. Leitvermögen K. 10^4	Äquivalentleitvermögen	Verhältn. d. Äquiv.-Leitvm. f. m u. 0,1 m	Temperaturkoeffizient in % pro Grad	Autor	Bemerkungen
1. $C_2N_{10}H_7NO_3$	235,5	3,97	0^0	80,42	17,22	43,38	—	—	Roth	Gesättigt. Lösung
2. do.	Lösung 1 zehnfach verdünnt	0,397	0^0	516,4	2,649	64,73	1,539	—	„	—
3. $C_2N_{10}H_7Cl$.	39,0	0,7551	0^0	375,4	3,658	48,44	—	—	„	—
4. KJ . . .	43,8	1,055	0^0	205,3	6,723	63,72	—	—	„	—
5. C_6H_5NCl . $\parallel$ N	32,6	0,9215	0^0	255,5	5,395	58,54	—	—	„	—
6. $C_2N_{10}H_7Cl$.	—	4,16	$20,0^0$	70,85	19,55	48,09	—	—	„	Gesättigt. Lösung Gehalt durch Cl-Bestimmg ermitt.
7. do.	Lösung 6 zehnfach verdünnt	0,416	$20,0^0$	499,0	2,743	65,94	1,403	—	„	—
8. $C_2N_{10}H_7Cl$.	39,0	0,7551	$15,2^0$	294,9	4,669	61,82	—	1,82	„	Temperaturkoeffizient aus 1 u. 8 berechnet
9. do. .	—	0,7551	18^0	—	—	64,97	—	—	„	Mittels d. Temperaturkoeffizienten berechnet
10. KJ . . .	—	1,77 0,177	18^0	—	—	70,62 82,80	1,172	1,25	Völlmer, Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie 52, 348	—
11. LiCl . . .	—	8,52 0,852	18^0	—	—	40,14 57,54	1,249	1,42		—
12. $KC_2H_3O_2$.	—	4,064 0,4064	18^0	—	—	46,07 62,16	1,349	1,27		—
13. $NaC_2H_3O_2$.	—	3,933 0,3933	18^0	—	—	42,6 57,6	1,384	1,21		—
14. $CuSO_4$ . .	—	1 0,1	18^0	—	—	42,4 67,5	1,41	—	Landolt-Börnstein S. 494	In wäfsriger Lösung

Bestimmung der Leitfähigkeit in absolutem Methylalkohol.

Aus der Tabelle ersieht man, daſs die Salze ein Leitvermögen von der Gröſse des Kalium- und Natriumacetates und einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen.

Da jedoch auch Lithiumchlorid infolge Hydratation seiner Jonen eine geringe molekulare Leitfähigkeit besitzt, so wurde noch das Verhältnis der Leitfähigkeit bei zehnfacher Verdünnung bestimmt. Es ergab sich aus den Messungen, daſs das Äquivalentleitvermögen der Guanyldiazoguanyltetrazensalze wie bei allen hydrolytisch gespaltenen Salzen mit der Verdünnung bedeutend wächst. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten ist ungefähr von derselben Gröſse wie bei Kupfersulfat in wäſsriger Lösung.

Die Salze des Guanyldiazoguanyltetrazens leiten sich also von einer schwachen Base ab, die beträchtlich hydrolytisch gespalten wird und unterscheiden sich dadurch von den Diazoniumsalzen der aromatischen Reihe.

3. Spaltung des Guanyldiazoguanyltetrazens durch Alkalien.

Übergieſst man Diazoguanidinhydroxyd mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so löst es sich darin mit blaſsgelber Farbe, während Ammoniak entweicht. Nach dem Ansäuern fällt das Ausgangsmaterial nicht mehr heraus. Die alkalische Lösung kuppelt noch mit α-Naphtol, nach dem Ansäuern verliert sie diese Fähigkeit rasch und kuppelt nicht mehr, wenn man wieder alkalisch macht. Die alkalische Lösung liefert keinen Stickstoff beim Kochen und auch nach dem Ansäuern nur wenig.

Der Versuch, durch Eindampfen im Vacuum aus der alkalischen Lösung ein Salz zu gewinnen, scheiterte daran, daſs die noch feuchten Massen im Exsiccator ohne äuſsere Veranlassung verpufften. Bringt man Natriumamalgam auf das luftfeuchte Diazohydroxyd, so tritt heftige Explosion ein.

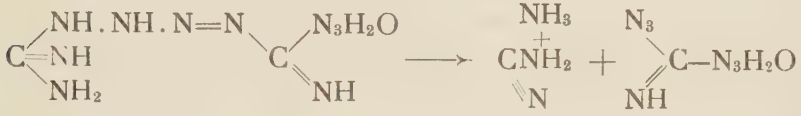
Diese Vorgänge werden erklärt durch den der von Curtius an seinem Buzylen beobachteten Spaltung analogen Zerfall des Diazohydroxydes in Cyanamid, Ammoniak und Aziddiazoguanidin. Letzteres kuppelt noch, geht aber beim Ansäuern in das Tetrazylazoimid von Thiele und Ingle über, welches diese Eigenschaft nicht mehr besitzt. Das Aziddiazoguanidin konnten wir in Form seines Kupfersalzes, das Tetrazylazoimid in der des Silbersalzes feststellen.

a) Quantitative Spaltungsversuche.

Läfst man zu der kalten alkalischen Lösung des Diazoguanidinhydroxyds Säure zufliefsen, so erhält man beim Kochen nur ca. 1 ccm Gas auf ca. 0,1 g Substanz. Säuert man die kochende Lösung an, so erhält man ca. 3%.

0,0789 g Substanz: 2,2 ccm 21°, 716 mm. 3,03% N.

Diese Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt und die gelbliche Fällung erst mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Es hinterblieben 0,1067 g Cyanamidsilber, während sich bei hälftiger Spaltung entsprechend der Gleichung



0,1060 g berechnen.

Die ammoniakalische Lösung der Silberfällung wurde mit Salpetersäure versetzt, das ausgefällte Tetrazylazoimidsilber in Chlorsilber übergeführt und gewogen. Es ergeben sich 0,0396 g AgCl. Berechnet sind 0,0619 g, das Defizit erklärt sich zum Teil daraus, dafs durch die Stickstoffspaltung beim Kochen ein Teil des Aziddiazoguanidins zerstört wurde, anstatt in Tetrazylazoimid überzugehen. Jenen 2 ccm Stickstoff würden noch 12,1 mg AgCl entsprechen.

Bei einem zweiten Versuch wurde die alkalische Lösung von 0,6 g Diazohydrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Silbernitrat ein blafsgelber Niederschlag gefällt, das Filtrat lieferte nach Zusatz von Natriumacetat 0,72 g Cyanamidsilber, statt 0,81 g. Der in verdünnter Salpetersäure unlösliche Rückstand löst sich bis auf eine geringe gelbe Abscheidung farblos in 100 ccm 2,5prozentigen Ammoniaks.

b) Tetrazylazoimidsilber.

Nach Entfernung des Cyanamids, wie zuletzt beschrieben, fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes durch Salpetersäure ein flockiger, am Licht unveränderlicher Niederschlag, der bald kristallisiert unter Bildung von schneesternartig gruppierten glänzend weifsen Schuppen. Besonders schön erhält man sie beim

langsamen Abdunsten des Ammoniaks über Schwefelsäure. Das Salz explodiert beim Erwärmen unter Wasser auf dem Wasserbad oder in halbtrockenem Zustand beim Streichen mit einer Federfahne überaus heftig mit verheerender Wirkung. Auch als wir die ammoniakalische Lösung in der hundertfachen Menge Kieselguhr aufgesaugt und getrocknet hatten, explodierte die Mischung beim Berühren durch eine Federfahne.

Schliefslich gelang Herrn Graf Zedtwitz die Analyse, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei, in folgender Weise:

Das mit Wasser ausgewaschene Silbersalz wird in Ammoniak gelöst und die Lösung auf 100 ccm in einem geeichten Kölbchen aufgefüllt. In 10 ccm der Lösung wurde das Silber als Chlorsilber bestimmt, andere 10 ccm in einem Paraffinschälchen, die sich für solche Zwecke sehr geeignet erweisen, im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. In zwei Versuchsreihen ergaben sich folgende Resultate:

I. 0,0764 g Substanz: 0,0500 g AgCl.
II. 0,0568 g Substanz: 0,0376 g AgCl.

AgN_4CN_3:
Ber. 49,54% Ag.
Gef. 49,81%, 49,24% Ag.

20 ccm der Lösung I wurden wiederholt mit Schwefelammon und Wasser eingedampft. Es geben

0,1136 g Substanz: 0,0964 g Amidotetrazolsilber.

Ber. 88,07%. Gef. 84,86%.

Die Analysen bestätigen sowohl unsere Ableitung als die von Thiele und Ingle für ihr aus Tetrazylhydrazin und Nitrit erhaltenes Silbersalz aufgestellte Formel[35]).

Der Bildung von Tetrazyl-azoimid, $N_3.CN_4H$, aus unserem Diazohydrat mufs nun noch eine Stufe vorangehen, die in der alkalischen Lösung zu suchen ist; denn das von Thiele und Ingle[36]) dargestellte Ammoniumsalz von Tetrazylazoimid ist weit weniger explosiv, als die freie Säure oder das Silbersalz, während die alkalische Lösung des Diazohydrates schon im Vacuum verpuffte. Ferner gibt das Silbersalz $N_3.CN_4Ag$ mit m-Phenylendiamin und α- oder

35) A. 287, 238.
36) Ibid. 239.

β-Naphtylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung keine Färbung, während die alkalische Lösung des Diazohydrates β-Naphtol rotgelb färbt und diese Fähigkeit erst verliert, wenn sie angesäuert worden ist.

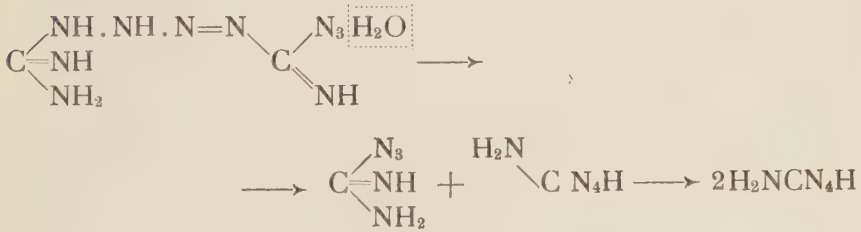
Dieses beim Ansäuern in Tetrazyl-azoimid übergehende Zwischenprodukt ist wahrscheinlich das Azid-diazohydrat

$$N_3 . C(NH) . N_3H_2O,$$

dessen schön blaues Kupfersalz ich auf folgende Weise erhielt:

c) Kupfersalz des Aziddiazoguanidins.

Versetzt man die Lösung des Diazohydroxyds in verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Kupferacetat, filtriert die dunkeloliv-braune Fällung ab, wäscht mit 2—3prozentiger Essigsäure aus, dann mit Wasser und extrahiert schliefslich mit 3prozentigem Ammoniak, wobei braunes Cyanamidkupfer zurückbleibt, so erhält man eine blaue ammoniakalische Lösung, die im Vacuum über Schwefelsäure zunächst grüne Lamellen von Amidotetrazolkupfer und schliefslich das gesuchte Salz ausscheidet. Die Bildung von Amidotetrazol erklärt sich durch die Nebenreaktion, die schon Curtius an seinen Buzylenabkömmlingen beobachtete, nämlich durch die Spaltung an der anderen Seite der Kette



Das links entstehende Azid lagert sich nach Thiele[37]) ebenfalls in alkalischer Lösung in das Amidotetrazol um.

Schliefslich liefert das hellblaue Filtrat dünne Platten, die in auffallendem Lichte himmelblau erscheinen, im durchfallenden hellgrünlich sind. Sie wurden im Vacuum über Phosphorpentoxyd ge-

37) A. 270, 46.

trocknet. Während das Salz feucht kaum gefährlich ist, explodiert es trocken durch Reiben oder Erhitzen heftiger als Silberazid mit starkem Geruch nach Blausäure. Zur Verbrennung mufs es daher sehr sorgfältig mit viel feinem Kupferoxyd gemischt werden. Die Kupferbestimmung wurde durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Sulfids ausgeführt.

0,1015 g Substanz: 0,0430 g CuO.
0,0798 g Substanz: 0,0328 g CuO.
0,0580 g Substanz: 27,5 ccm N 19 °, 710 mm.

CN_7HOCu:

Ber. 33,37% Cu 51,41% N.
Gef. 33,85%, 32,84% Cu 51,78% N.

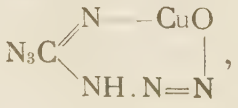
0,0510 g wurden mit Schwefelammonium und dann mit Wasser mehrmals zur Trockene eingedampft. Fällung mit Silbernitrat lieferte 0,0492 g Amidotetrazolsilber.

Ber. 100,70%. Gef. 96,47%.

Mit α-Naphtylamin in alkoholisch salzsaurer Lösung tritt in der Wärme eine blaustichig rote Färbung auf, beim Erwärmen der sauren Lösung entweichen aber nur 3,08% N.

Dampft man die bläulich-grünliche Lösung mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein grünliches Pulver, das aber derartig heftig schon durch Berühren mit einem Glasstab unter Wasser explodierte, dafs die Untersuchung aufgegeben werden mufste. Wahrscheinlich entsteht hierbei ein Kupfersalz des Tetrazylazoimids durch Wasserabspaltung, denn auch beim Digerieren des hellblauen Salzes mit Silbernitrat tritt Wasser aus und man erhält das oben beschriebene Tetrazylazoimidsilber N_3CN_4Ag. Der Übergang des Aziddiazoguanidins in Tetrazylazoimid beim Ansäuern erklärt zugleich befriedigend das fehlende Kuppelungsvermögen und die geringe Ausbeute an Diazostickstoff beim Kochen der wieder angesäuerten alkalischen Lösung.

Das Verhalten des Kupfersalzes steht also im Einklang mit der Formel:



die noch eine offene Diazohydrazokette enthält, zugleich aber den leichten Übergang in Tetrazylazoimid verständlich macht.

4. Reduktion des Guanyldiazoguanyltetrazens.

Zur Reduktion wird das Diazoguanidinhydroxyd unter Eiskühlung in möglichst wenig Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von so viel Zinnchlorür in Natronlauge versetzt, dafs auf ein Mol Diazohydroxyd vier Moleküle Zinnchlorür kommen. Darauf wird, stets unter Kühlung, Säure zugegeben, bis das ausgeschiedene Zinnhydroxyd eben wieder in Lösung geht und dann Benzaldehyd zugefügt. Nach einigen Stunden kristallisiert Benzaltetrazylhydrazin[38]) in schönen Nadeln aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Aufser durch den Schmelzpunkt wurde es durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

0,0865 g Substanz: 36,6 ccm N 23,5°, 714,5 mm.

$C_6H_5CH:N—NHCN_4H$:

Ber. 44,68% N.
Gef. 44,64% N.

5. Einwirkung von Diazotetrazol auf Amidoguanidin: Guanyltetrazyl-tetrazen.

Um den Einwand auszuschliefsen, dafs unser Diazohydrat den geschlossenen Tetrazolring CN_4H enthalte, und um durch den direkten Vergleich die Annahme einer Diazohydrazo- (nach Curtius Busylen)-Kette zu erweisen, stellten wir das Guanyl-tetrazyl-buzylen dar, indem wir eine nach Thieles Vorschrift bereitete, 2prozentige Diazotetrazollösung auf ein äquivalentes Gemisch von Amidoguanidinnitrat und Natriumacetat in der Kälte zur Einwirkung brachten. Es

38) A. 273, 155

entstand sogleich eine hellgelbe, amorphe Fällung, die nach einigen Stunden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde.

0,0613 g Substanz: 43,6 ccm N 25°, 712 mm (nach Dumas).
0,0892 g Substanz: 12,5 ccm N 21°, 710,5 mm (mit Wasser gekocht).

$N_4HC.N{=}N.NH.NHC\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} + H_2O$:

Ber. 10N 74,48% N. Gef. 74,18% N.
Ber. 2N 14,96% N. Gef. 15,19% N.

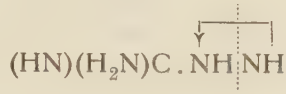
Wie die Bestimmung des Diazostickstoffs zeigt, werden beim Kochen nur zwei Atome Stickstoff abgespalten. In dem Kochrückstand war durch Benzaldehyd kein Tetrazylhydrazin nachzuweisen.

Das Guanyltetrazyltetrazen, das wahrscheinlich identisch ist mit der von Thiele[39]) durch Diazotieren von Amidoguanidin in essigsaurer Lösung erhaltenen, nicht näher untersuchten gelben amorphen Fällung, verpufft bei Berührung mit der Flamme, unter Auftreten von Cyangas erheblich schwächer als unser Diazohydrat. Im Gegensatz zu diesem ist es in Wasser merklich löslich mit saurer Reaktion gegen Lackmus und alkalisch gemachtes Phenolphtalein, wie denn überhaupt die Tetrazylgruppe stark sauer wirkt. z. B. noch im Tetrazyl-hydrazin, $H_2N.NH.CN_4H$, von Thiele und Ingle. Ätherische Überchlorsäure löst das hellgelbe Pulver farblos auf, ohne Kristalle zu liefern, also gleichfalls im Gegensatz zu unserem Diazohydrat. 4prozentige Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur rasch auf. Silbernitratlösung liefert sofort ein gelbes, explosives Silbersalz, während unser Diazohydrat von Silbernitratlösung innerhalb von zwei Stunden nicht angegriffen wird.

Die Spaltung durch Natronlauge erfolgt fast ausschliefslich in dem Sinne, wie nach den Beobachtungen von Th. Curtius am Hippuryl-phenyl-buzylen zu erwarten ist. Das Guanyl-tetrazyl-buzylen oder -tetrazen, aus Diazotetrazol und Amidoguanidin nach obigem erhalten, gibt mit Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung eine gelbe Lösung, aus der nach dem vorsichtigen Ansäuren mit verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat ein gelber Niederschlag ausfällt. Behandelt man diesen (nach gründlichem Auswaschen) mit

39) A. 270, 49.

3prozentigem Ammoniakwasser, so hinterbleibt Cyanamidsilber, während Tetrazylazoimidsilber, N_3CN_4Ag, in Lösung geht, aus der es durch verdünnte Salpetersäure mit seinen charakteristischen Eigenschaften gefällt wird (cf. oben S. 50). Die Spaltung vollzieht sich also vorwiegend nach dem Schema



$$(HN)(H_2N)C.NH|NH.N:N.CN_4H,$$

wobei die linke Seite Cyanamid und Ammoniak, die rechte Tetrazylazoimid liefert.

6. Einwirkung von Äthylnitrit auf Amidoguanidin.

Löst man Amidoguanidinnitrat in absolutem Alkohol und leitet Nitritgase ein, so bildet sich bereits unter diesen Bedingungen, der mildesten Form der Einwirkung der freien salpetrigen Säure, das Carbamidimidazidnitrat, das beim Einengen der alkoholischen Lösung im Vacuum mit allen charakteristischen Eigenschaften, die Thiele[40]) angibt, auskristallisiert. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde es aufserdem identifiziert.

0,0848 g Substanz: 45 ccm N 17°, 709 mm.

$CN_5H_3.HNO_3$:

Ber. 57,19% N.
Gef. 57,22% N.

Es ist dies ein Beweis, wie empfindlich das Amidoguanidin bei der Diazotierung gegen die Anwesenheit von Säuren ist.

7. Darstellung des Carbamidimidazidperchlorates.

Durch Diazotieren in stark saurer Lösung bei Gegenwart von Überchlorsäure läfst sich das Perchlorat des Carbamidimidazids leicht erhalten.

Carbamidimidazid-perchlorat entsteht aus 5 g Amidoguanidinnitrat, 20 ccm 20 prozentiger Überchlorsäure, 3 g Natriumnitrit durch

---

40) l. c.

Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure, Lösen des Rückstandes in absolutem, schwach erwärmten Alkohol und Konzentrieren dieser Lösung im Vacuum in farblosen, glasglänzenden, sechsseitigen, doppeltbrechenden, dicken Tafeln, die nach kurzem Trocknen im Vacuum über Pentoxyd noch Wasser enthalten.

0,1842 g Substanz: 0,0393 g CO_2, 0,0525 g H_2O,
0,1121 Substanz: 34,2 ccm N 19°, 710 mm red. (nach Dumas).
0,0801 g Substanz: 24,8 ccm N 20°, 700 mm red. (nach Dumas).

$CN_5H_3 . ClO_4H + 1\frac{1}{2}H_2O$:

Ber. 5,65% C 3,29% H 32,94% N.
Gef. 5,82% C 3,17% H 33,22%, 33,34% N.

In Wasser löst sich dieses Salz mit saurer Reaktion spielend leicht, mit Silbernitrat entsteht erst nach Zusatz von Ammoniak eine gelbe Fällung, aus der überschüssiges Ammoniak Silberazid auslöst, während Cyanamidsilber hinterbleibt.

Es verhält sich also dieses Perchlorat dem von Thiele[41]) auf dieselbe Weise erhaltenen Nitrat sehr ähnlich; doch ist Thieles Nitrat durch Schlag oder Reibung nicht zur Explosion zu bringen und verpufft beim Erhitzen nur schwach mit grofser, orangegelber Flamme, während unser Perchlorat, auf Papier abgebrannt, wie Schiefsbaumwolle aufblitzt und unter dem Hammer sehr heftig detoniert.

41) B. 43, 683.

Abkürzungen.

A.	= Liebigs Annalen der Chemie.
Amer. Chem. Journ.	= American Chemical Journal.
Ann. Chim. Phys.	= Annales de chimie et physique.
B.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl.	= Bulletin de la société chimique de Paris.
C. B.	= Chemisches Zentralblatt der deutschen chemischen Gesellschaft.
C. r.	= Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Ch. N.	= Chemical News.
J. B.	= Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. Pharm.	= Journal de Pharmacie.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
J. russ. phys. Ges.	= Journal der russischen physikalischen Gesellschaft.
Pogg. Ann.	= Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie.
Soc.	= Journal of the chemical Society.
Trans. Chem. Soc.	= Transactions of the chemical Society.
Z. f. anorg. Chem.	= Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Krist.	= Zeitschrift für Kristallographie.
Z. f. Rad. u. El.	= Zeitschrift für Radioaktivität und Elektronik.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Roth, wurde am 28. Dezember 1887 als Sohn des Gerichtsassessors Georg Roth in Erfurt geboren. Ich besuchte Ostern 1894—96 die gehobene Bürgerschule zu Stafsfurt, 1896 bis 1906 das humanistische Bismarckgymnasium zu Deutsch-Wilmersdorf, das ich März 1906 absolvierte. Sommersemester 1906 bis 1907 studierte ich in Tübingen, seit Wintersemester 1907—08 in München Chemie als Hauptfach. Vom Sommersemester 1909 an war ich als Unterrichtsassistent in der anorganischen Abteilung des Münchener Universitätslaboratoriums tätig.